

文章编号: 1006-9941(2016)11-1080-04

GAP/BPS 交联体包覆球形 ADN 颗粒

卢先明¹, 莫洪昌¹, 陈斌¹, 刘亚静¹, 徐明辉^{1,2}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了克服二硝酰胺铵(ADN)和异氰酸酯类固化剂不相容的问题,以聚叠氮缩水甘油醚(GAP)/丁二酸二丙炔醇酯(BPS)交联体为包覆材料,通过1,3-偶极加成环化反应对球形ADN颗粒进行了交联固化包覆研究。采用扫描电镜能谱仪(EDS)和动态吸湿性分析法分析了ADN包覆后的表面元素组成和吸湿性,结果表明,与GAP/六亚甲基二异氰酸酯缩二脲固化剂(N-100)交联体相比,GAP/BPS交联体不仅与ADN相容性较好,还可获得较好的包覆效果,包覆后ADN的饱和吸湿率仅为0.78%。

关键词: 二硝酰胺铵(ADN); 包覆; 叠氮缩水甘油醚(GAP); 丁二酸二丙炔醇酯(BPS)

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.008

1 引言

二硝酰胺铵(ADN)是一种高能绿色氧化剂,与 AlH_3 等配合使用能大幅度地提高固体推进剂的能量^[1-2],但ADN的强吸湿性严重制约了其在武器装备中的应用^[2-4]。

ADN的球形化虽然能改善其吸湿性,但不能从根本上解决其吸湿问题。为了解决ADN对潮湿的敏感性,包覆是最为有效的技术途径之一。ADN的包覆研究经历了小分子化合物吸附包覆、大分子聚合物涂覆包覆和大分子预聚物交联固化包覆等阶段^[2,5]。但随后的性能测试和应用研究表明前二者所用物理包覆方法存在两个缺点:(1)ADN表面难以包覆完全;(2)包覆物在实际应用时极易被推进剂配方中具有较强溶解能力的增塑剂所溶解,致使包覆层被破坏。为了解决ADN应用时包覆层易被溶解破坏的问题,德国Thomas Heintz等研究者采用大分子预聚物交联固化法进行ADN的包覆,其所选用的大分子预聚物/固化剂体系有端羟基聚丁二烯(HTPB)/六亚甲基二异氰酸酯缩二脲型固化剂(N-100)、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)/N-100等^[6]。包覆后ADN粒子的机械强度较好,但文章未给出包覆后ADN的吸湿性数据。研究表明利用传统粘合剂体系(端羟基预聚物/异氰酸

酯)包覆ADN具有以下两个缺陷:(1)ADN和常用粘合剂体系中的固化剂异氰酸酯不相容,因此利用HTPB/N-100、GAP/N-100等固化体系来包覆ADN粒子,包覆过程中极有可能会因为ADN粒子与固化剂N-100不相容而导致安全事故^[5-7]。(2)ADN具有较强的吸湿性,样品中始终含有微量水分(约为0.1%)^[3-4],包覆过程中固化剂N-100易与微量水分反应,导致包覆层产生气孔或固化失败。

本研究以GAP/丁二酸二丙炔醇酯(BPS)交联体为包覆材料^[8-10],通过1,3-偶极加成环化反应对球形ADN颗粒进行了交联固化包覆,以期ADN提供一种安全性较好、宽环境适应性的叠氮聚醚交联固化包覆方法。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

二氯甲烷、正己烷,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;BPS^[8]、球形ADN颗粒(100~255 μm)实验室自制;GAP($M_n=3500$)、N-100(NCO%=22.08%)黎明化工研究院。

真空安定性分析:采用中国兵器204所的真空安定性测试仪,测试温度为(100±0.5)℃,测试时间为48 h(GJB-772A-97,方法501.2)。

颗粒形貌分析:采用日本日立公司JSM-5800扫描电镜(SEM),加速电压为15 kV。

表面元素分析(EDS):采用英国牛津公司的IN-CA PENPAPETX3能谱仪,测试温度为室温,样品测试

收稿日期: 2016-02-24; 修回日期: 2016-04-13

基金项目: 国家自然科学基金资助(21573173)

作者简介: 卢先明(1969-),男,研究员,主要从事含能粘合剂合成研究。e-mail: luxianming1220@126.com

氛围为真空(10^{-3} Pa)。

吸湿率分析:采用美国 TA 公司的 VTI-SA 型动态吸附分析仪,相对湿度 50%、测试温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ [11]。

2.2 典型实验过程

将 0.25 g GAP、0.050 g 丁二酸二丙炔醇酯(BPS)和 10.0 g 球形 ADN 依次加入装有 50 g 二氯甲烷分散介质的 100 mL 反应瓶中,搅拌均匀后静置 30 min,缓慢倒入装有 200 g 正己烷且已加热至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 250 mL 三口反应瓶中,促使分散介质二氯甲烷大部分得以挥发,而后在 $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下回流反应 10 h,反应结束后降温过滤得到交联固化包覆的 ADN 颗粒。

3 结果与讨论

3.1 ADN 与包覆体系相容性分析

将 ADN 球形颗粒分别用 3% 的 GAP/N-100 和 GAP/BPS 两种包覆体系进行交联固化包覆并利用真空安定性测试仪进行相容性分析,结果见表 1。

表 1 ADN 与包覆体系的相容性

Table 1 Compatibility of ADN with coating system

mixed system	volume of gas evolved /mL · (5 g) ⁻¹	compatibility evaluation
ADN	2.17	-
ADN/GAP/N-100	5.04	incompatible
ADN/GAP/BPS	3.26	compatible

真空安定性法评价相容性的判据为:净增分解放气量(R) $\leq 3\text{ mL} \cdot (5\text{ g})^{-1}$,混合体系相容; R 值为 $3.0 \sim 5.0\text{ mL} \cdot (5\text{ g})^{-1}$,中等程度相容; $R > 5.0\text{ mL} \cdot (5\text{ g})^{-1}$,不相容[12]。由表 1 可见,ADN 与 GAP/N-100 包覆体系不相容,最好不用;而 GAP/BPS 包覆体系则与 ADN 中等程度相容,可以使用。

将 ADN 球形颗粒用 3% 的 GAP/BPS 交联体(GAP/BPS=0.25 g/0.05 g)进行交联固化包覆,采用扫描电镜能谱(EDS)对包覆前后 ADN 的表面元素进行分析,结果见表 2。表 2 中 sample GAP/BPS 为包覆材料 GAP/BPS 交联体的元素分析数据。

表 2 ADN 和包覆 ADN 样品的表面元素分析

Table 2 Surface elemental analysis of ADN and coated ADN

sample	C	N	O
ADN	0.31	44.43	50.68
GAP/BPS	40.17	35.23	19.08
coated ADN	17.98	39.26	37.25

由表 2 可以看出:(1)包覆后 ADN 的表面元素均发生了变化,原本含量较高的 N、O 元素含量有所下降,原本含量很低的 C 元素其含量则大幅度攀升,因此可以判断 ADN 表面含有包覆材料。(2)包覆后 ADN 的表面元素分析数据与包覆材料 GAP/BPS 交联体的元素分析数据差距较大,说明包覆材料尚未能完全均匀覆盖球形 ADN 颗粒的表面。

图 1 为未包覆 ADN 颗粒的扫描电镜图,图 2 为采用 GAP/BPS 交联体包覆后 ADN 颗粒的扫描电镜图,可以看出包覆后,ADN 球形表面较为圆滑,原有晶体间的缝隙明显变小。

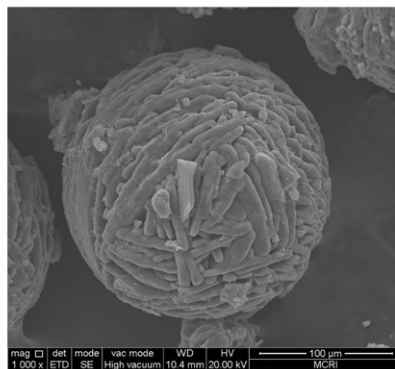


图 1 未包覆 ADN 颗粒扫描电镜图

Fig. 1 SEM image of uncoated ADN-prills

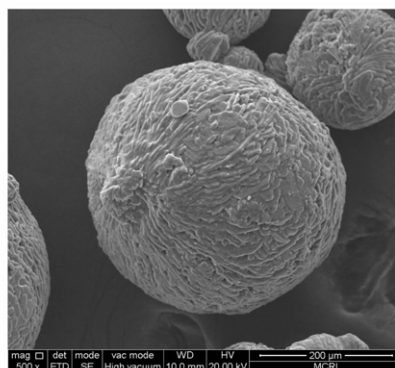


图 2 GAP/BPS 交联体包覆 ADN 颗粒扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of ADN-prills coated with GAP/BPS crosslinked polymers

3.2 ADN 包覆效果

将 ADN 球形颗粒($100 \sim 255\text{ }\mu\text{m}$)分别用 GAP/N-100 和 GAP/BPS 两种包覆体系进行交联固化包覆,采用动态吸湿性分析法进行饱和和吸湿率分析,结果见表 3。

由表 3 可见:(1)经交联固化包覆后 ADN 球形颗粒的饱和吸湿率均大幅度下降,包覆后 ADN 粒径

也均呈现明显增大趋势。(2)固定 GAP 用量为 ADN 球形颗粒的 2.5%, 变化固化剂 BPS 的用量 (A-1、A-2、A-3), 使固化剂与 GAP 的摩尔比分别控制在 5.4/1、3.6/1 和 1.8/1 左右, 试验包覆层不同交联密度时的包覆效果。实验结果表明当 GAP/BPS 质量配比为 2.5/0.5 时 (A-2) 交联体的防吸湿效果较好, 其原因可能为该配比时所形成的包覆层软硬适中, 与 ADN 亲和性较好。(3)在固定 A-2 配比的基础上, 将

交联体的用量由 3% 增加到 3.25% (A-4), 其饱和吸湿率仅由 0.78% 下降为 0.76%, 防吸湿效果提升不明显; 而其包覆后 ADN 粒径则有所提高, 综合考虑包覆对防吸湿、能量、粒径的影响, 确定 2.5/0.5 为较优配比; (4)与 GAP/N-100 交联体相比较, GAP/BPS 交联体的防吸湿效果较好; 用量同为 ADN 球形颗粒的 3% 时, GAP/BPS 交联体所包覆 ADN 的饱和吸湿率为 0.78%, 明显低于 GAP/N-100 交联体的 1.40%。

表 3 ADN 的包覆效果

Table 3 Coating effect of ADN

sample	coating system	$m_{\text{GAP}}/m_{\text{curing agent}}$	coating mass/%	saturated hygroscopicity/%	particle size after coated/ μm
ADN	-		0	12.7	100-255
GN-5	GAP/N-100	2.6/0.40	3.0	1.40	160-320
A-1	GAP/BPS	2.5/0.75	3.25	1.26	210-440
A-2	GAP/BPS	2.5/0.50	3.0	0.78	196-380
A-3	GAP/BPS	2.5/0.25	2.75	1.32	167-340
A-4	GAP/BPS	2.7/0.55	3.25	0.76	220-430

4 结 论

(1) 与 GAP/N-100 包覆体系相比, GAP/BPS 包覆体系与 ADN 相容性较好, 净增分解放气量仅为 3.26 mL/5 g, 可提高 ADN 包覆过程的安全性。

(2) 经 GAP/BPS 包覆体系固化交联包覆后, ADN 球形颗粒上原有晶体间的缝隙明显变小, 球形表面更为圆滑。

(3) GAP/BPS 交联体的防吸湿效果较好, 用量为 3% 且 GAP/BPS 质量配比为 2.5/0.5 时, ADN 饱和吸湿率可达 0.78%, 明显低于相近包覆条件下 GAP/N-100 交联体的 1.40%。

参考文献:

- [1] 李上文, 赵凤起, 袁潮, 等. 国外固体推进剂研究与开发的趋势[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2): 36-42.
LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi, YUAN Chao, et al. Tendency of research and development for overseas solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(2): 36-42.
- [2] 胥会祥, 廖林泉, 刘愆, 等. 聚氨酯黏合剂包覆球形 ADN 的性能研究[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 712-715.
XU Hui-xiang, LIAO Lin-quan, LIU Qian, et al. Properties of prilled ammonium dinitramide (ADN) coated by polyurethane binders[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 712-715.
- [3] 王婧娜, 胡岚, 张皋, 等. 球形 ADN 的吸湿机理[J]. 火炸药学报, 2014, 37(1): 86-90.
WANG Jing-na, HU Lan, ZHANG Gao, et al. Hygroscopic mechanism of spherical ADN[J]. *Chinese Journal of Explosives*

& *Propellants*, 2014, 37(1): 86-90.

- [4] 刘波, 刘少武, 于慧芳, 等. 二硝酰胺铵防吸湿技术研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(6): 57-60.
LIU Bo, LIU Shao-wu, YU Hui-fang, et al. Research progress in anti-hygroscopicity of ammonium dinitramide[J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2011, 9(6): 57-60.
- [5] Thomas Heintz, Karlfred Leisinger, Heike Pontius. Coating of spherical ADN particles[C]//37th Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, 2006: 150.
- [6] Thomas Heintz, Heike Pontius, Jasmin Aniol. Ammonium dinitramide (ADN)-prilling, coating, ADN characterization[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(3): 231-238.
- [7] Pontius H, Bohn M A, Aniol J. Stability and compatibility of a new curing agent for binders applicable with ADN evaluated by heat generation rate measurement[C]//39th Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, 2008: 129.
- [8] Keicher T, Kuglstatler W, Eisele S, et al. Isocyanate-free curing of glycidyl azide polymer (GAP) with bis-propargyl-succinate(II)[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34: 210-217.
- [9] Klaus Menke, Thomas Heintz. Approaches to ADN propellants based on two different binder systems[C]//39th Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, 2008: 15.
- [10] 甘宁, 李娜, 莫洪昌, 等. ATP/BPS 交联体合成及性能研究[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(5): 658-661.
GAN Ning, LI Na, MO Hong-chang, et al. Synthesis and properties of ATP/BPS crosslinked polymers[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(5): 658-661.
- [11] 王婧娜, 张皋, 严蕊, 等. 动态法研究 ADN 的吸湿性能[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 86-89.
WANG Jing-na, ZHANG Gao, YAN Rui, et al. Research on hygroscopicity of ADN with dynamic method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 86-89.
- [12] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 24.
LIU Zi-ru. Thermal analyses for energetic materials[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008: 24.

Coating of Spherical ADN Particles by GAP/BPS Crosslinked Polymers

LU Xian-ming¹, MO Hong-chang¹, CHEN Bin¹, LIU Ya-jing¹, XU Ming-hui^{1,2}

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: To overcome the incompatible problem of ammonium dinitramide (ADN) and the isocyanates curing agents, the curing coating research of spherical ADN particles were carried out using glycidyl azide polymer (GAP) / bis-propargyl-succinate (BPS) crosslinked polymers as a coating material via 1, 3 dipolar cycloaddition reaction. The surface element composition and hygroscopicity of the coated ADN-pills were investigated by scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer (EDS) and dynamic hygroscopic analytical method respectively. Results show that compared with the GAP/hexamethylene diisocyanate biuret curing agent (N-100) crosslinked polymers, the GAP/BPS crosslinked polymers exhibited better compatibility and coating effect with ADN, and the saturated hygroscopicity of coated ADN is only 0.78%.

Key words: ammonium dinitramide (ADN); coating; glycidyl azide polymer (GAP); bis-propargyl-succinate (BPS)

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.008

读者·作者·编者

第一届弹药贮存老化与退役处置学术研讨会在南京成功召开

由中国工程物理研究院化工材料研究所和南京理工大学发起主办,化工材料研究所材料库存科学研究中心和南京理工大学化工学院联合承办的第一届弹药贮存老化与退役处置学术研讨会,于2016年9月21日在南京成功召开。王泽山院士莅临会议并做了大会报告。来自火箭军和空军装备研究院、火箭军和陆海军军代室、解放军军械工程学院、航天科技集团、航天科工集团、兵器集团、兵装集团、中船重工、北京理工大学、南京理工大学和中物院化工材料研究所等集产、学、研、用的80余名专家和学者齐聚一堂,共话贮存老化与退役处置未来发展。与会专家一致认为该方向研究需求迫切、意义重大,并就贮存老化试验方法、监测检测技术、寿命评估方法、延寿整治、安全拆解、回收再利用、绿色销毁等热点问题进行了充分研讨。一致认为此次研讨会对该方向具有开创意义,将以此为契机,在专项计划论证、学术平台、技术联盟等方面通力合作,优势互补,协同创新,深化研究,齐推贮存老化与退役处置的跨越发展,共谋武器弹药全寿命周期科学管理,形成武器装备未来发展的坚实支撑。



(中国工程物理研究院化工材料研究所 杨芳 供稿)